

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-119901

(43)Date of publication of application : 21.04.1992

(51)Int.Cl.

C01B 3/38
B01J 8/24

(21)Application number : 02-239107

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 11.09.1990

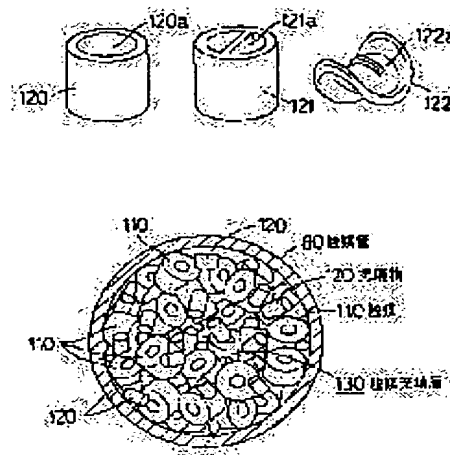
(72)Inventor : IDEI YASUMASA

(54) REFORMING TUBE AND REFORMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce pressure drop in a reforming tube and to reduce the area of the heating surface required and the amt. of a reforming catalyst required by forming a mixture of the catalyst with packing as a catalyst packed layer in the reforming tube for reforming hydrocarbon fuel by external heating.

CONSTITUTION: Hydrocarbon fuel such as town gas, LPG, methanol or kerosene as raw fuel is mixed with steam, allowed to flow in a reforming tube 80 and heated from the outside to obtain gas based on H₂ and CO. In this method, a reforming catalyst 110 is uniformly mixed with packing such as Raschig rings 120, Lessing rings 121 or Berl saddles 122 in about 2:1 volume ratio and the mixture is formed as a catalyst packed layer 130 in the reforming tube (catalyst tube) 80. Since the layer 130 has prescribed void, the flow resistance (pressure drop) of gas is reduced, a larger amt. of gas flows and the number of reforming tubes and the amt. of the catalyst can be reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-119901

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月21日

C 01 B 3/38
B 01 J 8/24

9041-4G
7821-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 改質管および改質装置

⑯ 特 願 平2-239107

⑰ 出 願 平2(1990)9月11日

⑱ 発 明 者 出 井 安 正 山口県宇部市大字小串字沖の山1980番地 宇部興産株式会社
社宇部機械製作所内

⑲ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

改質管および改質装置

2. 特許請求の範囲

(1) 外部から加熱して炭化水素系燃料の改質を行う改質管であって、改質触媒と充填物とを混合して形成した触媒充填層を内部に有してなることを特徴とする改質管。

(2) 改質管が水平改質管であることを特徴とする請求項(1)記載の改質管。

(3) 改質触媒と充填物とを混合して形成した触媒充填層を内部に有してなる水平改質管を流動床により加熱することを特徴とする改質装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、原燃料として管内に都市ガス、LPG、メタノール、灯油等の炭化水素系燃料をスチームと混合して流し、外部から加熱して水素と一酸化炭素が主体のガスを得る改質管、および同改質管を備えた改質装置に係り、詳しくは改質管内

の圧力損失を下げて必要伝熱面積および触媒量を減少しうる改質管および改質装置に関するものである。

〔従来の技術〕

都市ガス等の炭化水素燃料を改質する改質管および改質装置は例えば特開平1-290502号公報に示されている。この改質管には管の内部に全長にわたって改質触媒が充填され、該改質触媒は管端部に詰められた充填物を押さえ筒で押し付けることにより管内に密に詰められた状態にされている。この改質管の内部には都市ガス等の炭化水素系燃料とスチームが供給され触媒層を流通させられる。そして、改質管は加熱された流動床に外部から接触されて加熱され、これにより炭化水素系燃料は触媒層を通りながら熱を吸収し、触媒の作用で次第に分解されていき、水素と一酸化炭素の濃度の濃いガスに改質される。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記のように内部に触媒を密に充填した改質管では都市ガス等の原燃料の圧力が

例えば1 kg/cd程度と低い場合、改質管内の圧損がネックとなって1本の改質管に流し得る原燃料ガス量に限度があり、ある程度までしか上げられない。そのため、改質管内の触媒の充填層伝熱が律速となって伝熱面積が多く必要となる。即ち、管内を流れる原燃料ガス量が少なければ管内側の伝熱係数が小さく、これがネックになるため改質に必要な所定の熱量を与えるためには伝熱面積を大きくせねばならない。即ち、管径又は管長を大きくする必要がある。管径又は管長が大きくなればその管内に充填する触媒量も大きくなり、例えば改質に必要な触媒量の約2倍充填することにもなり不経済であった。

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、改質管内の圧力損失を減らして原燃料ガスの供給圧が比較的低い場合であっても管内を流れる原燃料ガス量が多くなるようにし、所定の改質率を得るに必要な伝熱面積および触媒量を減少しうる改質管および改質装置を提供することを目的とするものである。

ス量が流れ、管内の充填層伝熱係数が大きくなり伝熱面積は少なくなる。このため改質管のパス数や触媒量が減少される。

請求項(2)の改質管では、上記作用に加えてさらに、改質管が水平であることにより、触媒の粉化が防止され触媒の寿命が著しく長いものとされる。即ち、改質管は触媒よりも熱膨張係数が大きく運転時に改質管が膨らむが、水平改質管である故、触媒層が薄いため運転停止時に改質管が収縮しても触媒の粉化が起こらない。因みに、従来から一般的に多く採用されている垂直方向に長い垂直改質管では運転時に改質管が膨らみ触媒層に隙間が生じ、できた隙間は自重で触媒が詰まる。そして、停止時に改質管が収縮して触媒を圧潰し、粉化させる。このため、触媒の寿命が著しく短いものとなっていた。本発明の水平改質管では、特に燃料電池用改質装置として採用した場合、この装置では起動停止が頻繁に行われるため触媒の寿命において著しく有利である。

請求項(3)の改質装置では、上記(1)、(2)の作用に

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するために、本発明は、

- (1) 外部から加熱して炭化水素系燃料の改質を行う改質管であって、改質触媒と充填物とを混合して形成した触媒充填層を内部に有してなる改質管としたものである。また、
- (2) 上記(1)の改質管であって該改質管を水平改質管としたものである。また、
- (3) 改質触媒と充填物とを混合して形成した触媒充填層を内部に有してなる水平改質管を流動床により加熱する改質装置としたものである。

(作用)

請求項(1)の改質管では、改質触媒と充填物(熱伝導性の良い材質(例えば金属製)からなり内部に空間を有する例えば円環状等の形状のもの)を所定の容積比で、例えば、触媒と充填物とを容積比で2対1というように、均一に混合して触媒充填層としこれを改質管内に密にして有せしめる。従って、この改質管には所定の空間率が確保され、ガス流通抵抗(圧損)が減少されてより多くのガ

に加えて、水平改質管の加熱が流動床によって行われるので効率の良い改質作用が行われると共に改質管が均等に加熱されて局部加熱が避けられ改質管や触媒の寿命が長くされる。そして、改質管を水平にすることにより、垂直改質管に比べて流動床の高さを低くでき、装置の全体高さを低くできると同時に空気ブロワーの動力を小さいものにすることができる。

(実施例)

以下、図面に基づき、本発明の実施例を説明する。

第1図および第2図は本発明の改質管を装備した改質装置としての流動床改質炉の全体構成を示すものであり第1図は縦断正面図、第2図は第1図のII-II線矢視断面図、第3図は本発明に用いられる充填物の種々の例を示す斜視図、第4図は本発明の水平触媒管内に改質触媒と充填物を混合した触媒充填層を形成させた状態を示す縦断面図である。

先ず、流動床改質炉の全体構成を第1図および

第2図に基づいて説明する。”

10は炉体であり、流動室70内には炉体10の炉底10a上にガス分散部20が設置され、その上方の流動室70内にはガス分散部20と所定の距離をおいて上下に複数本(本実施例では上下4段)の改質管としての触媒管80が流動室70を横断して水平状態で配置されている。第1図に示すように、最下段と2段目、3段目と4段目の触媒管80はそれぞれ端部同士を連絡管80aで連通され、2段目と3段目の触媒管80は前記とは反対側端部を連絡管80bで連通されている。81は例えば都市ガス等の炭化水素系燃料とスチームとを触媒管80内へ供給する下部供給管(ヘッダ)、82は触媒管80内で改質されて得られた水素ガスや一酸化炭素ガスが取り出される上部排出管(ヘッダ)である。ガス分散部20は、空気ヘッダ31から分岐され炉底10a上に載置されて配置された空気管30とこの空気管30にその軸線方向に間隔をおいて取付けられた多数の空気分散管40、及び、空気分散管40の上方位置

でガス燃料供給ヘッダ51から分岐されて空気管30とほぼ平行に配置されたガス燃料管50、このガス燃料管50にその軸線方向に間隔をおいて取付けられ前記隣合う空気分散管40の間に位置された多数のガス燃料分散管60から構成されている。運転していないときには炉底10aから所定高さ上方位置に上面を位置させて流動媒体100が充填(静置)されている。なお、第1、2図には流動媒体100が流動化して流動床Fを形成している状態を示している。流動室70の上方のフリーボード70aには燃焼排ガス取出管90が取付けられている。90aは排ガス排出管である。

しかして、触媒管80内にはその長手方向にわたって第4図に示すように改質触媒110と充填物120が均等に混合されて形成された触媒充填層130が密な状態で充填されている。各触媒管80内の触媒充填層130はそれぞれヘッダ81、82側の触媒管80の端部を押さえ筒83により押し込まれることにより密な状態で充填される。第4図に示した改質触媒110は円筒形状のもの

を一例として示している。この改質触媒110としてはバナジウムやニッケル系等の触媒が用いられる。充填物120はステンレス鋼製で第3図(a)に示した円筒形のラシヒリングと呼ばれるものが図示してある。

第3図に本発明に適用される種々の充填物の例を示す。第3図(a)はラシヒリング120、第3図(b)はレッシングリング121、第3図(c)はベルルスドル122、第3図(d)はインタロックサドル123、第3図(e)はテラレット124、第3図(f)はボールリング125と呼ばれる充填物を各々示し、いずれも内部に空間部120a~125aを有しており所要の空間率を有している。

このような改質触媒110と充填物120~125とを例えば2対1の容積比で均一に混合して触媒充填層130として触媒管80内に形成させる。これにより、触媒充填層130の内部には所定の空隙率が付与され、触媒管80の差圧(圧損)を従来の触媒のみを充填した触媒管と同一に

保っても触媒管80の1本当たりの流せる原燃料ガス量が例えば約30%と増やされる。従って、触媒管80内の充填層伝熱係数(充填層伝熱量)が増加され、結果として伝熱面積も減少され、触媒管80のバス数(必要本数)が約30%減少されてバランスされる。結果として、触媒量は約50%となる。

本発明では、所定の改質率(例えば93%以上)を得るのに必要最小限の触媒量を確保することを前提に、触媒量が触媒管80の容積の2/3以上となるように触媒110と充填物120~125と均一に混合して触媒充填層130を形成させるようにする。

このような触媒管80は、第1図、第2図に示すように流動床Fとの接触によって均等に加熱される。即ち、流動床Fはガス分散部20の多数の空気分散管40から供給される燃焼用兼流動化用空気によって流動化されて層高が高くなっており、ガス燃料分散管60から供給されるガス燃料の燃焼によって所定温度、例えば約800℃の均等温

度に保たれており、触媒管80は流動床Fに接触したりまたは埋没されたりすることにより均等に加熱される。そして、下部供給管81から最下段の触媒管80内へ供給される例えば都市ガス等の炭化水素系燃料とスチームは最下段の触媒管80から上段側の触媒管80へと連絡管80a、80bを介して流れ、この間で、炭化水素系燃料とスチーム、および改質触媒110は充填物120を介して均等に熱を吸収しつつ、改質触媒110の作用で炭化水素系燃料は水素ガスや一酸化炭素ガスの温度の高いガスに改質される。このようにして得られたガスは最上段の触媒管80の上部排出管82から取り出され、水素ガスは燃料電池等に利用される。燃焼排ガスはフリーボード70aを上昇し排ガス取出管90へ吸引され排ガス排出管90aから取り出される。

触媒管80は水平状態で配置されており、垂直方向での触媒層の厚みが薄いものとされている。このため、この流動床改質炉を運転・停止が比較的頻繁に行われる燃料電池用改質装置として用い

ても、触媒管80が熱により膨張して収縮したときに触媒充填層130が圧縮されることがなく、従って、触媒110自体が圧潰・粉砕されない。

ここで、従来形の触媒管と本発明による触媒管80による実験例を説明する。

触媒管80として、内径80mm、触媒充填層130の充填長さ1600mm(1本当たり)が4列高さ方向にシリーズ(直列)に繋がっており(第1、2図に示したと同様)、水平方向には上記高さ方向の各列当たり30本(第1、2図では4本)が並び、原燃料ガスとしての都市ガスが各々パラレル(並列)に供給される触媒管を用いた。

改質触媒110としてはニッケル系触媒で寸度が外径16mmφ×高さ10mmで中心部が孔明きされた円筒状の触媒を用いた。

充填物120としてはステンレス鋼製の口径が1/4インチのラシヒリングを用いた。

〔実験例〕

充填物120を混合しないで触媒のみを詰めた

従来形の触媒管の場合、この触媒管(水平方向30本)の全てを使って供給圧1kg/cmGの原燃料ガスとして都市ガスを触媒管に供給して所定の改質率(93%)を得る改質を行ったところ触媒管全体の差圧(圧損)が0.6kg/cmであった。

これに対して、改質触媒110と充填物120を容積比で2:1となるように均等に混合して触媒充填層130となし、これを内部に充填した本発明の触媒管80では、同一供給圧・種類の原燃料ガスを流した場合、水平方向で21本でもって触媒管80の差圧が約0.6kg/cmであって所定の改質率(93%)を達成することができた。

このことから、本発明の触媒管80では、圧損が減少されてガス流通が容易ならしめられ、管内に触媒のみを詰めた触媒管に比べて、所定の改質率(93%)を得るのに伝熱面積を30%[(30-21)/30=0.3]、触媒量を約半分(70%×(2/3)=47%)と相当量減少させることが分かる。

〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明では、

請求項(1)の改質管では、改質管に所定の空間率が付与されるためガス流通抵抗(圧損)が減少され、より多くのガス量を流すことができ、管内の充填層伝熱係数を大きくして伝熱面積を少なくすることができる。従って、改質管のパス数や触媒量を減少させて所定の改質をさせることができる。

請求項(2)の改質管では、上記効果に加えてさらに、改質管が水平であることにより、熱による管膨張、収縮による触媒の粉化が防止され触媒の寿命を著しく長いものとすることができる。この水平改質管は、特に運転、停止が比較的頻繁に行われる改質装置、例えば燃料電池用改質装置として採用した場合に触媒の寿命において著しく有利なものとすることができる。

請求項(3)の改質装置では、上記(1)、(2)の効果に加えて、水平改質管の加熱が流動床によって行われるので効率の良い改質作用を行わせることができると共に改質管を均等に加熱して局部加熱を避けることができ改質管や触媒の寿命を長くすることができる。そして、改質管を水平にすること

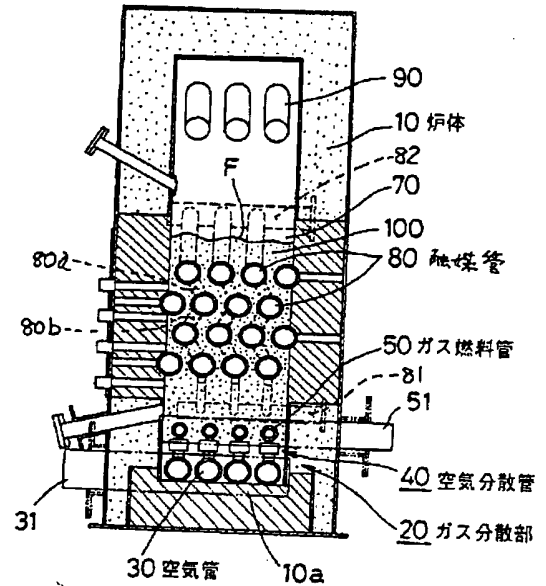
第 2 図

により、流動床の高さを低くでき、装置の全体高さを低くできると同時に空気ブロワーの動力を小さいものにすることができる。

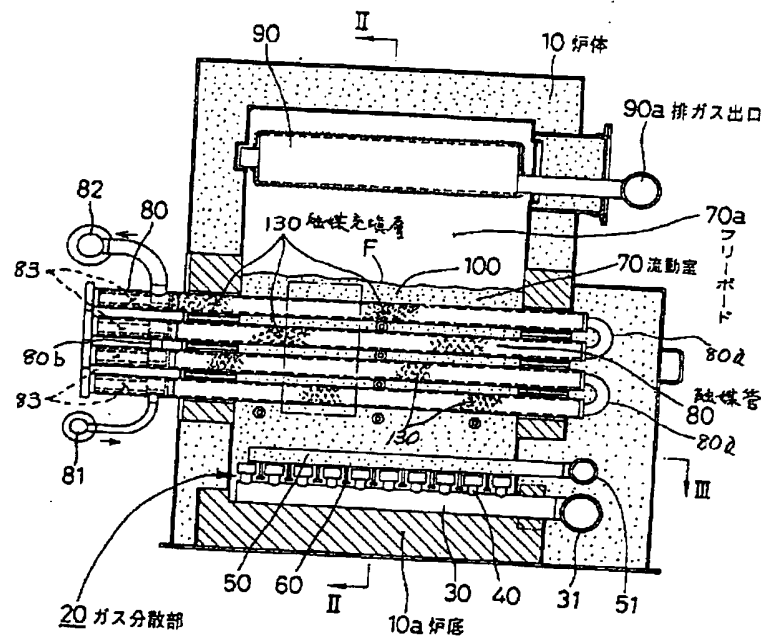
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の改質管を装備した改質装置としての流動床改質炉の全体構成を示すものであり第1図は縦断正面図、第2図は第1図のⅡ～Ⅱ線矢視断面図、第3図(a)～(f)はそれぞれ本発明に用いられる充填物の種々の例を示す斜視図、第4図は本発明の水平触媒管内に改質触媒と充填物を混合した触媒充填層を形成させた状態を示す触媒管の断面図である。

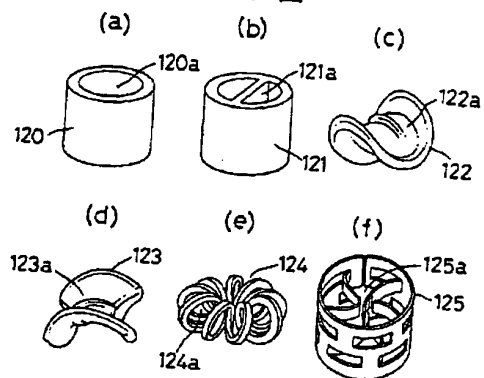
10・・・炉体、10a・・・炉底、20・・・ガス分散部、30・・・空気管、40・・・空気分散管、47・・・空気噴出口、50・・・ガス燃料管、60・・・ガス燃料分散管、62・・・ガス燃料噴出口、70・・・流動室、80・・・触媒管（改質管）、90・・・排ガス取出管、100・・・流動媒体、F・・・流動床、110・・・改質触媒、120～125・・・充填物、130・・・触媒充填層。



第 1 図



第 3 図



第 4 図

